

**FILTER FOR COLLECTING DIESEL PARTICULATE**

**Patent number:** JP1142208  
**Publication date:** 1989-06-05  
**Inventor:** OGURA YOSHITSUGU; SUZAKI TORU; KIMURA MAREO; SUZUKI TADASHI  
**Applicant:** TOYOTA MOTOR CORP; TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
**Classification:**  
- **international:** *F01N3/035; F02B3/06; F01N3/035; F02B3/00; (IPC1-7): F01N3/02*  
- **europaean:** F01N3/035  
**Application number:** JP19870300147 19871130  
**Priority number(s):** JP19870300147 19871130

**Report a data error here**

**Abstract of JP1142208**

**PURPOSE:** To improve high temperature durability so as to increase regeneration property (ignition temperature, peak temperature) by forming a coating a perovskite type complex oxide indicated by a specific chemical formula on a carrier having a filter function. **CONSTITUTION:** A filter for collecting particulate is constructed by forming a coating of perovskite type complex oxide indicated by a general formula  $A1-xA'xB1-yB'yO3$  (in the formula, A represents more than one kinds of element selected from rare earth elements, A' represents more than one kinds of elements selected from alkaline earth elements, B, B' represent substances selected from Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, or  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ). This carrier may be a carrier for common filter for collecting particulate e.g., honeycomb structure such as cordierite alumina, mullite, etc.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平 6 - 2 9 5 4 2

(24) (44) 公告日 平成 6 年 ( 1 9 9 4 ) 4 月 2 0 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
F01N 3/02	321	A	
B01D 53/36	104	Z 9042-4D	

発明の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願昭 6 2 - 3 0 0 1 4 7	(71) 出願人	9 9 9 9 9 9 9 9 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
(22) 出願日	昭和 6 2 年 ( 1 9 8 7 ) 1 1 月 3 0 日	(71) 出願人	9 9 9 9 9 9 9 9 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1
(65) 公開番号	特開平 1 - 1 4 2 2 0 8	(72) 発明者	小倉 義次 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自 動車株式会社内
(43) 公開日	平成 1 年 ( 1 9 8 9 ) 6 月 5 日	(72) 発明者	須崎 徹 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自 動車株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 青木 朗 (外 4 名)
		審査官	山岸 利治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼルパティキュレート捕集用フィルター

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式  $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$  (式中、A は希土類元素から選ばれた一種以上の元素、A' はアルカリ土類元素から選ばれた一種以上の元素、B、B' は Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu から選ばれ、 $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$  である。) で表わされるペロブスカイト型複合酸化物をフィルター機能を有する担体にコーティングして成ることを特徴とするディーゼルパティキュレート捕集用フィルター。

【請求項 2】 前記複合酸化物中に白金族金属を分散持った特許請求の範囲第 1 項記載のフィルター。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明はディーゼルパティキュレート捕集用フィルターに係る。

2

【従来の技術】

ディーゼルパティキュレート捕集用フィルターに主としてカーボン微粒子からなるパティキュレートが閉塞してフィルター機能が低下することを抑制、防止するためにフィルターに各種の触媒を担持してパティキュレートをより低温で燃焼し、フィルターの再生性を向上させることは知られている。このフィルターの再生性の向上のための触媒としては、白金族金属や卑金属等各種のものが提案され、白金族金属では白金 (Pt)、卑金属では銅 (Cu) が比較的良好な再生性を有するとされている。またパティキュレート燃焼用を主眼とはしていないが、複合酸化物系触媒として特公昭 54-38598 号公報に見られる  $Cr_2CuNi_{1-x}O_3$  や特公昭 56-52619 号公報に見られる  $Co_{1-x}Mn_x$ 、 $CuO_3$  等も提案されている。さらに、フィルターの再生手段として、ヒータ・バーナ等の外部着火手段

による方法や吸・排気絞り等により排ガス温度をバティキュレート燃焼温度以上に上昇させる方法等も採用される。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記のいずれの触媒でも、まだ着火性やバティキュレート燃焼性の面で満足できる効果は得られていない。さらに、フィルター材は再生時にバティキュレートの燃焼熱により1000℃程度あるいはそれ以上の高温に曝されるが、上記触媒のいずれもこの様な高温条件下で著しく劣化するという問題もある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、上記問題点を解決するためには、一般式  $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$  (式中、Aは希土類元素から選ばれた一種以上の元素、A'はアルカリ土類元素から選ばれた一種以上の元素、B、B'はCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選ばれ、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ である。) で表わされるペロブスカイト型複合酸化物をフィルター機能を有する担体にコーティングして成ることを特徴とするディーゼルバティキュレート捕集用フィルターを提供する。

フィルター機能を有する担体は、慣用のバティキュレート捕集用フィルターの担体のいずれでもよく、例えば、コージェライト、アルミナ、ムライト、チタン酸アルミニウムなどのハニカム構造体や多孔構造のほか、単に粒子を詰めたフィルターではその粒子も担体である。

一般式  $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$  で表わされるペロブスカイト型複合酸化物は、A、A'、B、B'を所望の組成で含む溶液、通常酸性溶液、代表的には硝酸溶液にアルカリを加えてA、A'、B、B'の水酸化物を共沈させ、乾燥後、焼成して得ることができる。

複合酸化物を担体に担持することは、複合酸化物を分散したスラリーに担体を浸漬し、含浸させた後、乾燥し、必要に応じて焼成して行なうことができる。また、A、A'、B、B'を含む分散体又は溶液に担体を浸漬し、これらを含浸し、乾燥後、焼成してペロブスカイト型の複合酸化物を担持させることも可能である。

フィルター担体への複合酸化物を担持する量は25~150g (フィルタ容積1ℓあたり)、好ましくは75~125g程度が良い。

また、複合酸化物中に白金族金属、特に白金を分散担持すれば着火温度、ピーク温度が低下し、好ましい。白金族金属はフィルター担体に複合酸化物を担持した後に複合酸化物に含浸、乾燥、焼成して担持しても複合酸化物に含浸、乾燥、焼成後複合酸化物と共にフィルタに担持しても良い。

〔作用〕

上記一般式で表される複合酸化物を担持したバティキュレート捕集用フィルターは再生性(着火温度、ピーク温度)が向上し、かつ酸化物であることにより高温耐久性が向上する。再生性の向上はこの複合酸化物の酸化活性

が高いことによると考えられる。

〔実施例〕

実施例 1

$A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$  で示される複合酸化物を合成するため、A元素としてLa、A'元素としてSr、B、B'元素としてCo、Mn、Fe、Cr、Ni、Cuの硝酸塩を用意し、表1に示した目的とする組成となる様に濃度を調整した混合水溶液を調製した。次に、この混合溶液を攪拌しながらNaCO<sub>3</sub>水溶液を徐々に滴下

し、これらの元素を水酸化物として共沈させた。得られた沈澱物は十分に水洗後濾別し、乾燥、粉碎、800℃大気中で焼成を経て、第1表に示す組成のペロブスカイト型複合酸化物粉末を得た。

生成物はX線回折を用いて同定し、それぞれペロブスカイト型の複合酸化物が形成されていることを確認した。

実施例 2

実施例1で得られたLa<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>の組成を有する粉末にPdCl<sub>2</sub>溶液を含浸し、乾燥後600℃大気中3時間焼成してPdを0.15wt%含有するPd/La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>粉末を得た。また同様の操作でH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>溶液を用いてPt/La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>粉末も得た。

比較例 1

平均粒径約10μmの活性アルミナ粉末にCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液を含浸し、乾燥、焼成工程を経てCuを5wt%含有する活性アルミナ粉末を調製した。

比較例 2

平均粒径約10μmの活性アルミナ粉末にPdCl<sub>2</sub>水溶液を含浸し、乾燥、焼成工程を経てPdを0.25wt%含有する活性アルミナ粉末を調製した。

試験例 1

実施例1、2で調製したペロブスカイト型複合酸化物粉末(詳細は第1表参照)及び比較例1、2で調製した触媒粉末を市販のカーボンブラック粉末と混合し、熱分析装置によりカーボンブラックの着火温度を測定した。なおこのときのカーボンブラックの混合量は10wt%、熱分析装置の昇温速度は10℃/minであり、最も高性能であったサンプルについては熱処理(1000℃、10時間)により耐久後の着火温度も測定した。結果を第1表に示す。

第 1 表

	組成	着火温度(℃)	ピーク温度(℃)
実施例 1	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	270	390
	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub> (1000℃×10h)	285	395
	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub>	330	450
	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	300	400
	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	315	480
	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CrO <sub>3</sub>	370	520

	組成	着火 温度 (°C)	ピーク 温度 (°C)
	LaNiO <sub>3</sub>	390	550
実施例 2	Pd/La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	245	385
	Pt/La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	265	390
比較例 1 // 2	CuO	370	525
	PdO	385	550
参考	カーボンブラックのみ	420	590

(例) \*印は大気中電気炉で1000℃、10時間の熱処理を行い劣化させたものを示す。

第1表より、本発明に於けるペロブスカイト型複合酸化物はディーゼル排気中のバティキュレートの主成分であるカーボン微粒子の燃焼温度を著しく低下させることが可能であること、B、B'位置にCo、Cu、Mn、Fe、Cr、Ni等のいずれの遷移金属を配しても従来の構成であるCuO、Pd触媒に比べて良好な性能を有することがわかる。またAとA'との割合を変えた例も一部紹介しているが、従来触媒よりも良好な性能を有すること、本ペロブスカイト型酸化物に白金族触媒、特にPdを共存させることにより更に性能向上が可能であることがわかる。またこのペロブスカイト型酸化物は1000℃で熱処理を行ってもほとんどカーボンブラックの燃焼性が低下しないことから耐久性にも優れるといえる。

なお、第1表の実施例1においてLa<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub>及びLaNiO<sub>3</sub>は、着火温度及びピーク温度が比較例1と同等の結果となっている。しかしながら、第1表の比較例1のPdOやCuOは調製時の焼成温度が600℃と低く、実質的に全く劣化していない状態での性能を示している。PdO及びCuOは1000℃程度の熱を受けると急激に着火性能が悪化する。これに対し、La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub>やLaNiO<sub>3</sub>は高温で安定であり、高温耐久性の面で従来の触媒であるPdOやCuOよりも優れている。

#### 試験例 2

本発明の効果をより実機に近い形で確認するため、以下の実験を行った。具体的操作は次の通りである。

(1) 良好な性能を示したLa<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>粉末をエチルアルコール1ml中に1gの割合で分散させ、スラリー状にした。

(2) 調製したスラリーに市販のコージエライト製ハニカムフィルター（直径30mm、長さ50mm、気孔率60%）を浸漬し、フィルター材にスラリーを付着させた。

(3) スラリー中よりこのフィルターを取り出し、圧縮空気により余分のスラリーを吹き払った後乾燥する操作を数回くり返し、800℃×3h焼成してLa<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>をフィルター容積1ℓあたり約100gコーティングしたフィルターAを得た。

(4) 市販のコージエライト製ハニカムフィルター（前述

と同じもの）を用意し、活性アルミナ粉末、硝酸アルミニウム、アルミナゾル、蒸留水とから成るスラリーを用いて、フィルター上に活性アルミナコート層を形成した。コート量はフィルター容積1ℓあたり約75gである。

(5) 次にそのフィルターをPdCl<sub>2</sub>溶液に浸漬し、乾燥、焼成工程を経てフィルター容積1ℓあたり1gのPdが担持されたフィルターBを得た。

(6) 得られたフィルターA及びBを2.4ℓ渦流空式ディーゼルエンジンの排気系に取り付け、2,000rpmトルク3kg・mで2時間運転して、フィルター1ヶあたり0.6～0.65gのバティキュレートを捕集した。

(7) このフィルターを第1図に示す評価装置に取り付け、ガス温（N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>ガス、O<sub>2</sub>10vol%、流量；10ℓ/min）を30℃/minで上昇させながら着火温度を測定した。第1図中、1が反応管、2が排気管、3がN<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>ガス導入管、4がフィルター、5が整流器、6が電気炉である。着火温度の判定はフィルター内温度の上昇曲線を用いて行い、フィルター再生操作終了後は重量法によりバティキュレートの燃焼率も算出した。結果を第2表に示す。

第 2 表

	着火温度(°C)	燃焼率
フィルターA(本考案)	420	74%
フィルターB(従来例)	465	47%

第2表から本発明によるペロブスカイト型複合酸化物は、実際のフィルター材にコーティングされた場合でも従来の触媒よりも低温でバティキュレートを燃焼させることがわかった。なお、本実施例、試験例では、A、A'としてそれぞれLa、Srを代表として紹介したが、このようなバティキュレートの燃焼特性はA、A'元素間に生ずる酸素欠陥とB、B'に配する遷移金属により得られる酸化活性によるものと考えられ、従って、Aに配する元素としてCe、Pr、Nd、Y他の希土類元素、A'に配する元素としてBa、Mg、Ca他のアルカリ土類を用いても同様の効果が得られる。

〔発明の効果〕

本発明の特定のペロブスカイト型複合酸化物を担持したバティキュレート捕集用フィルターは、従来品と比べて、フィルターの再生性（バティキュレートの燃焼温度等）が向上し、かつ耐久性がより優れている。

【図面の簡単な説明】

第1図は実施例のフィルターの特性評価用装置の概略図である。

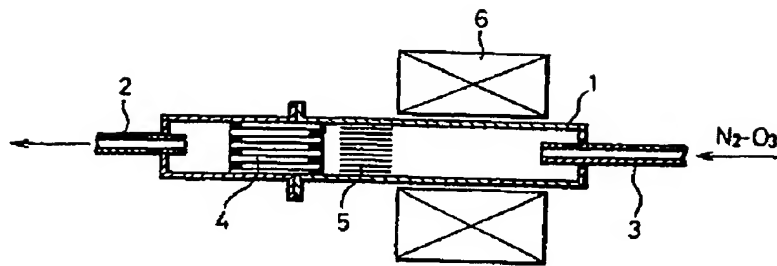
1……反応管、2……排気管、

3……N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>ガス導入管、

4……フィルター、5……整流器、

6……電気炉。

【第 1 図】



---

フロントページの続き

- (72) 発明者 木村 希夫  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4  
1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内
- (72) 発明者 鈴木 正  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4  
1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内
- (56) 参考文献 特開昭 5 8 - 4 3 2 1 4 ( J P , A )  
特開昭 6 1 - 1 2 9 0 3 0 ( J P , A )  
特開昭 6 1 - 1 4 6 3 1 4 ( J P , A )  
特開昭 6 3 - 6 5 9 2 7 ( J P , A )